

アルコールの物性とその応用
 Properties and Applications of Alcohol
 ~生活の中の身近な利用から先端技術まで~

お茶の水女子大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻
 指田 美和、 駒城 素子
 Miwa SASHIDA and Motoko KOMAKI

1. はじめに

近年、様々な分野で、塩素系化合物が敬遠され、非塩素系の製品が多く見られるようになった。その塩素系溶媒の代替として、アルコール類が登場してきている。アルコールといえば、“お酒”に含まれるエタノールという印象が強い。また、消毒液として使われていることもほとんどの人が知っているであろう。しかし、アルコールには当然、多くの種類があり、まさに至るところで使用されているのである。よって、ここでは、アルコールのなかでも、エタノールを代表とする比較的分子量の小さいアルコールの特徴、および、我々の生活の中でそれらがどのように使われているのか、さらには、先端技術ではどのように利用されているのかをまとめることとする。

2. アルコールとは

アルコールとは、一般式 ROH (R:アルキル基) をもつ化合物のことであり、構造的にはアルカンと水の複合体ともいえる。特に、アルコールに特徴的な物理的性質を与えているのは、電気的に陰性な元素である酸素と水素が結び付いた OH 基を有することから極めて極性が高いことである。これによって、アルコールは水のように水素結合を形成して会合液体になるため、例えば、同じ分子量をもつ炭化水素よりも沸点ははるかに高い¹⁾。表1に、代表的なアルコールの物性を示す²⁾。

表1 アルコールの物性

アルコール	分子量	融点 ℃	沸点 ℃	比重
メタノール	32.04	-96	64.6	0.792
エタノール	46.07	-114.5	78.3	0.789
2-プロパノール	60.10	-89.5	82.5	0.789
エチレングリコール	62.07	-12.6	197.6	1.113
プロピレングリコール	76.10		187.8	1.038

また、これらのアルコールは、水と任意に混和する。

3. アルコール/水混合溶液

アルコールと水を混合すると、特異な挙動を示す。例えば、エタノール/水混合溶液の水に対する相対動粘度は、図1のように、エタノールモル分率 X_E が0.2付近で極大となる。これは、エタノールと水がクラスターを形成し、0.2までは水構造が支配的であるが、0.2を超えると、アルコール構造が支配的になるからであると考えられている³⁾。

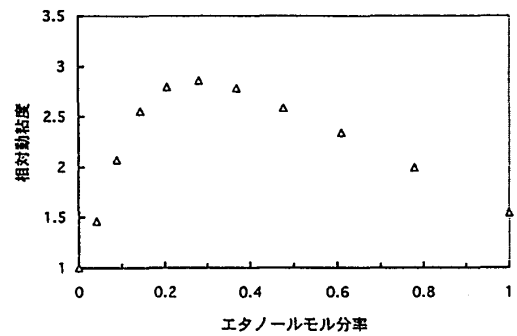


図1 エタノール/水混合溶液の相対動粘度⁴⁾

Yamaguchi らは、X線回折と質量スペクトル法により、広範囲の混合比におけるエタノールと水の2成分溶液で生成するエタノール-水クラスター (E_mW_n , m 個のエタノール分子 E と n 個の水分子 W) について、 m 量体のエタノール当りに含まれる平均水分子数 N_a を調べた。その結果、モル分率 0.2 を変曲点として、それ以上で水の分子数はエタノールの分率の影響を受けにくくなることが明らかになっている (図2)⁵⁾。

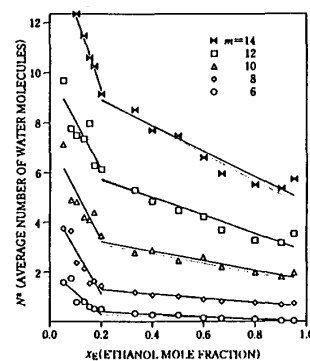


図2 エタノール-水クラスター E_mW_n の平均水分子数 N_a

図2 エタノール-水クラスター E_mW_n の平均水分子数 N_a ⁶⁾

また、メタノール-水クラスターも、これとあまり変わらないとしている。V. N. Izmaiolva らは、*tert*-ブタノールと水の混合溶液でも、ブタノールモル分率 0.2 以上で、クラスターは、ブタノール構造が支配的になっていると報告している⁷⁾。

3. 生活の中のアルコール

a. 飲料

普段の生活の中では、アルコール=エタノールとして扱われている。我々が直接口にするアルコールも、このエタノールのことである。よく似た名前のメタノールは有毒で、飲むと失明し、死に至る。

いろいろなアルコール飲料が販売されているが、蒸留酒（ウイスキー、ブランデーなど）はアルコール濃度が 50% 前後である。これは、モル分率に直すと、およそ 0.2 で、先に述べたクラスターの構造が変化する濃度である。クラスター構造が風味になんらかの影響を与えるのかもしれない。

b. 洗浄

ドライクリーニングや工業機器・部品の洗浄には、今までは、オゾン層破壊の原因となるフロン、1,1,1-トリクロロエタンなどの溶剤が多く使用されてきた。しかし、これら物質の全廃が決定されるとともに、地球環境に悪影響を与えない代替溶剤が必要となってきた。そこで、アルコール類の利用が検討されており、洗浄剤として実用化されはじめているものもある。

アルコールを主成分とする洗浄剤は、エタノール、2-プロパノールのアルコール系と、2 価アルコールのグリコール系（実際的にはグリコールの誘導体であるグリコールエーテル類も含まれる）とにわけることができる。

ドライクリーニングにおいては、アルコール系が代替可能であると考えられる。エタノール洗浄剤で、ドライクリーニングを行った結果、従来使用されていた塩素系洗浄剤と比較しても、洗浄性に関しては、劣らず、十分に代替溶剤として使用できる。しかし、副資材（ボタンなど）への影響が大きいので、何らかの解決策が必要である（社団法人アルコール協会）⁸⁾。また、亀之園は、アルコール 4 種（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール）の純溶液で湿式人工汚染布に対する洗浄力を比較した結果、1-プロパノール、2-プロパノールは他のアルコールよりも高い洗浄力を示し、さらに、水と混合しても高洗浄率であることを見出した。したがって、プロパノールはドライクリーニング溶媒の代替溶剤として有望であることを報告している⁹⁾。また、佐々木は、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノールに界面活性剤 SDS を添加して、湿式人工汚染布に対する洗浄性を比較した結果、いずれのアルコールでも高い洗浄効率が得られるが、工業的に生産が容易な 2-プロパノールが代替溶剤として有利なのではないかとしている¹⁰⁾。

一方、グリコール系は、浴槽・洗面シンクなどの家庭用洗浄剤やトイレタリー分野の溶剤成分として利用されている。また、工業分野では、基板、電子部品、金属部品、スクリーン印刷板、液晶セルなどの洗浄に用いられている。特に、基板に付着するフラックス（融剤）の洗浄では、フラックス中のロジンや活性剤に対する優れた溶解力をもたせながら多くの電子部品の樹脂などには影響を及ぼさないといい、一見相反する特性をいかにバランスよく合わせもたせるかという点で、グリコール系には有効なものがある。

エチレンをベースにしたものの中には毒性が指摘され、作業環境での許容濃度が厳しく規定されているものがあり、半導体などの一部の分野ではより安全なプロピレンベースにしたものに代替が進んでいる。

エチレンをベースにしたものの中には毒性が指摘され、作業環境での許容濃度が厳しく規定されているものがあり、半導体などの一部の分野ではより安全なプロピレンベースにしたものに代替が進んでいる。

グリコール系は沸点が比較的高く、一般には臭いは少なく無色であり、多くの有機溶剤や水および界面活性剤などと容易に混和するので洗浄設計に都合がよい。高引火点のものが多いが、水を混和することによって引火性をなくすことが可能で、安全性が高いといえる。曇点をもつものもあり、この特徴を利用して、油水分離が容易で廃水処理負担を軽減できる準水系洗浄剤も商品化されている¹¹⁾。

では、アルコールによる洗浄法はどのようなものなのかというと、次のように大別できる。

①浸漬洗浄法¹²⁾

アルコール液中に被洗浄物を浸漬し洗浄する方法。その際、洗浄性を上げるのに液温を上げたり、震動、回転、超音波等の物理的な力を併用することが有効である。

②蒸気洗浄法¹³⁾

アルコールの蒸気の中に被洗浄物を直接入れて洗浄する方法。この方法では、被洗浄物表面でアルコールが凝縮し、凝縮液が被洗浄物表面を流下することにより洗浄される。そして、被洗浄物の温度がアルコール蒸気の温度と等しくなると凝縮が終わり洗浄が終了する。ここで、洗浄液中に溶解した水はアルコールと共沸するため、通常の単蒸留装置では分離することができない。したがって、一定の洗浄性を保つためには定期的に液の交換をする必要がある。

その他にも、③スプレー（シャワー）洗浄法もあるが、爆発の危険があり、安全上の問題があるので、特別の場合を除いて、用いるべきではない¹⁴⁾。

アルコールは地球環境を悪化させることの少ない優れた代替溶剤として期待されるが、爆発の危険が常にあるので、その管理の方法や、実用化に際しては、コスト面も検討せねばならず、塩素系溶剤からアルコールへの完全な転換にはまだ時間がかかると思われる。

4. 先端技術¹⁵⁾

化学工業分野では、何らかの化学反応を行うとき、反応速度や反応選択性を高めるために様々な触媒が用いられているが、その中には強酸や重金属のように管理の難しい物質が多い。

佐古と鈴木は、高い反応性と溶解力をもつ超臨界アルコールを用いて、危険性、毒性が低く、省エネルギー性に優れ、反応選択性の高い芳香族化合物およびアセタールの新規合成法を開発した。

図3は、メタノールの相図である。

臨界温度 512.6K、臨界圧力 8.09Mpa を越えた領域が超臨界メタノールである（図中の斜線部分）。これは、圧縮しても液化しない非凝縮性の高密度流体で、気体的な性質と液体的な性質の両方を合わせて持っている。この状態では、水素結合の約90%が壊れ、

むき出しに近い状態の部分電荷をもったメタノールのモノマーやダイマーが高速で動きまわり、かつ、水素結合により電氣的に中和されることもなく、反応物のまわりに高密度でクラスターを形成している。この超臨界反応場は、通常の気体や液体の反応場に比べてかなり大きな反応性をもつと推測される。

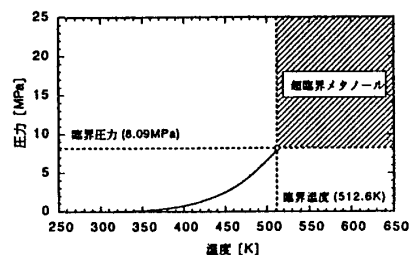


図3 メタノールの温度-圧力線図

図4に、超臨界メタノールの反応例を示した。

芳香環のメチル化では、通常必要な酸触媒なしで、を 623K、12MPa の条件の下ヒドロキノンと超臨界メタノールから 2,5-ジオキシトルエンのみが生成した。同様に N-メチル化反応では、通常必要な触媒を添加せずに、アニリンと臨界メタノールを反応させると、N-メチルアニリン（合成が困難、1個のメチル基が入っている）が98%以上の選択率で合成できた。その他、エーテル化反応、アセタール化反応においても、触媒なしで、高選択率の反応が進行する。

このように、超臨界アルコールは、人体や環境に有害な有機溶媒や触媒の代替物質として、それらの物質の使用量を削減することが可能であり、今後さらに盛んに研究が行われると思われる。ちなみに、超臨界水も、化学反応媒体として注目を集めており、フロンやポリ塩化ビフェニル (PCB) やダイオキシンなどの難分解性塩素化合物をほぼ完全に無害な無機物へ酸化分解する技術の研究も盛んになりつつあることも付け加えておく¹⁶⁾。

5. まとめ

以上、述べてきたように、アルコールには極めて特異な性質があり、また、その特異性によって、様々な分野で注目され、応用されている。さらに、やはり特異な性質をもつ水と混合することで対象分野の幅が広がると考えられる。もはや知らない人はいな

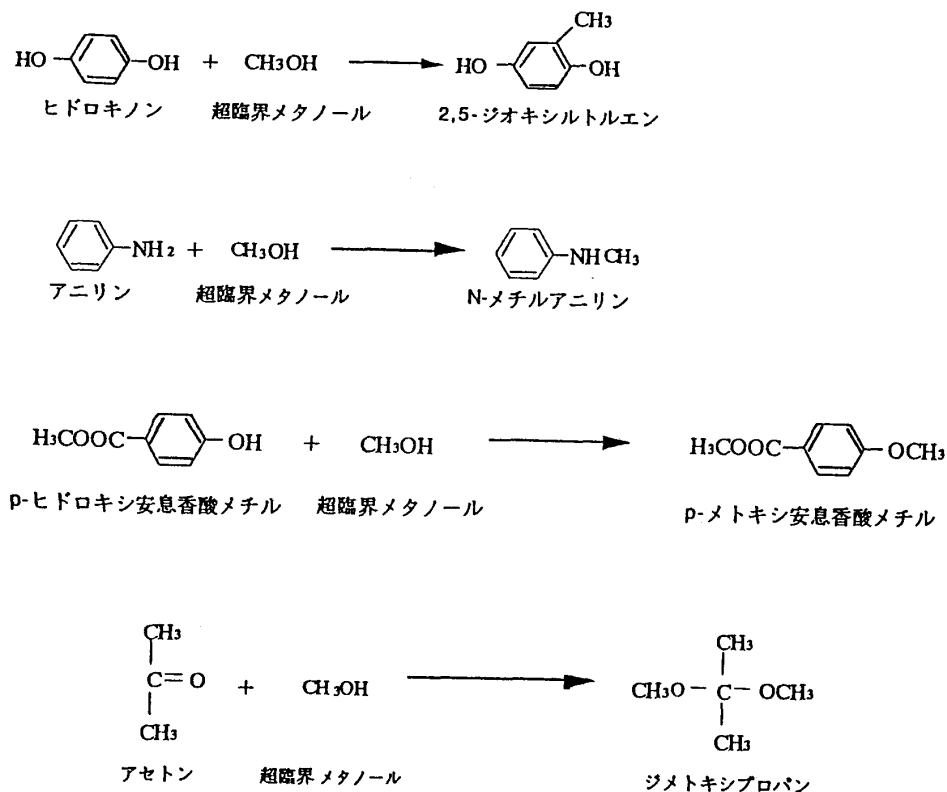


図4 超臨界メタノールを用いた無触媒化学反応例

いといっても過言ではない地球温暖化の問題も、我々の生活の中でとても身近な化学物質であるアルコールが、フロンや塩素化合物と替わり、環境の悪化を完全に食い止めるまではできなくとも、その悪化するスピードを緩めてくれるかもしれない。今後のアルコールの研究に期待が寄せられる。

参考・引用文献

- 1) 中西香爾, 黒野昌庸, 中平靖弘「モリソン ポイド 有機化学(上)」東京化学同人
- 2) 化学辞典 東京化学同人 (1994)
- 3) 指田美和 お茶の水女子大学 卒業論文 (1999)
- 4) 指田美和 生活工学研究, 1(1), 63 (1999)
- 5) 16) T.Yamaguchi, *Foods Food Ingredients J. Jpn.*, 176,11(1998)
- 6) M. Matsumoto, N. Nishi, T. Furusawa, M. Saita, T. Takamuku, M. Yamagami and T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1775 (1995)
- 7) V. N. Izmaiolva, V. V. Rodin and P. V. Nuss, *Collid J.* 58(5), 581-586 (1996)
- 8) 社団法人アルコール協会 「クリーニングのアルコール利用技術に関する研究開発 成果の概要」 (1998)
- 9) 亀之園寧子 お茶の水女子大学 修士論文 (1993)
- 10) 佐々木ルミ お茶の水女子大学 卒業論文 (1994)
- 11) 工業調査会 「環境問題に対応する洗浄技術入門」 株式会社工業調査会 (1998)
- 12) 13) 14) 最新洗浄技術総覧編集委員会 「最新洗浄技術総覧」 株式会社産業技術サービスセンター (1996)
- 15) 佐古猛, 鈴木智之, *化学と工業*, 52 (3), 288-290 (1999)